



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 21 619 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 B 29/00

⑳ Aktenzeichen: 197 21 619.6
㉔ Anmeldetag: 23. 5. 97
㉕ Offenlegungstag: 26. 11. 98

DE 197 21 619 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Wagenblast, Gerhard, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Reichelt, Helmut, Dr., 67435 Neustadt, DE; Seybold,
Günther, Dr., 67141 Neuhofen, DE; Kaupp, Gerd,
Prof. Dr., 26188 Edewecht, DE; Herrmann, Ralf
Andreas, 49638 Nortrup, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Diazotierung aromatischer Amine
⑤⑦ Verfahren zur Diazotierung aromatischer Amine mittels Stickstoffdioxid, wobei man ein in festem Aggregatzustand vorliegendes aromatisches Amin mit in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Stickstoffdioxid in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zur Reaktion bringt, sowie Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

DE 197 21 619 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Diazotierung aromatischer Amine durch Umsetzung dieser Amine mit Stickstoffdioxid sowie Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

In Mol. Cryst. Liq. Cryst. Bd. 276, Seiten 315 bis 337, 1996, und J. prakt. Chem. Bd. 339, Seiten 256 bis 260, 1997, ist die Diazotierung von verschiedenen festen Anilinderivaten mit gasförmigen Stickstoffdioxid beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Diazotierung aromatischer Amine mittels Stickstoffdioxid bereitzustellen. Das neue Verfahren sollte auch in größerem technischen Maßstab auf einfache Weise durchführbar sein und die Diazoniumsalze in hoher Raum-Zeit-Ausbeute liefern.

Es wurde nun gefunden, daß die Diazotierung von in festem Aggregatzustand vorliegenden aromatischen Aminen mittels Stickstoffdioxid vorteilhaft gelingt, wenn man das aromatische Amin mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegt, in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zur Reaktion bringt.

Geeignete aromatische Amine, die in festem Aggregatzustand vorliegen und die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens diazotiert werden können, sind z. B. solche, die sich von einem Anilin, Anthrachinon oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableiten, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

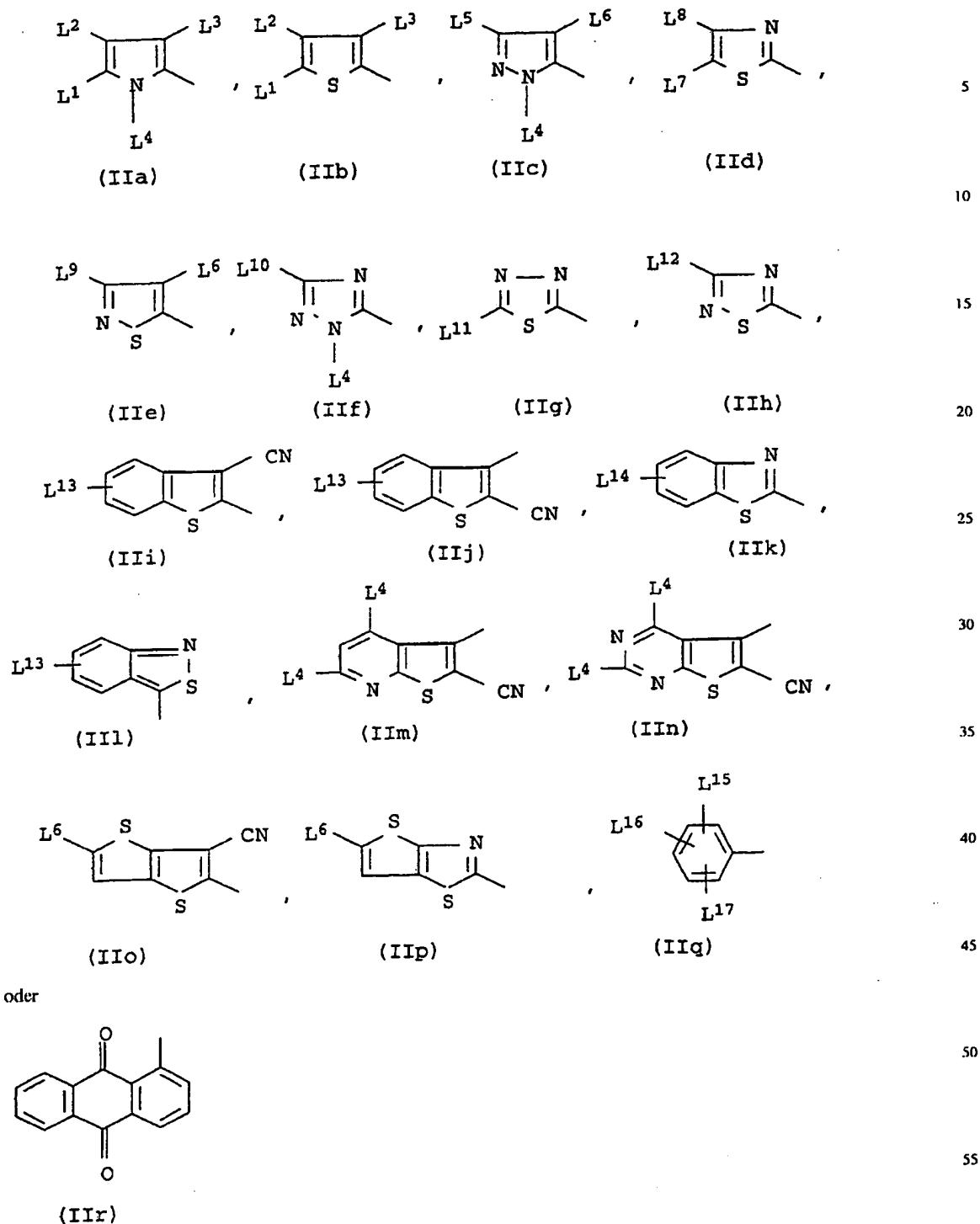
Heterocyclische Amine sind z. B. solche aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe.

Besonders zu nennen sind solche aromatischen Amine, die von einem Anilin, Anthrachinon oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

Von besonderer Bedeutung sind aromatische Amine der Formel I

$D-NH_2$ (I),

in der
D¹ für einen Rest der Formel



stehen, worin

L¹ Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung von Hydroxyimino, C₁-C₄-Alkoxyimino oder eines Restes einer CH-aciden Verbindung II₂T besitzt,

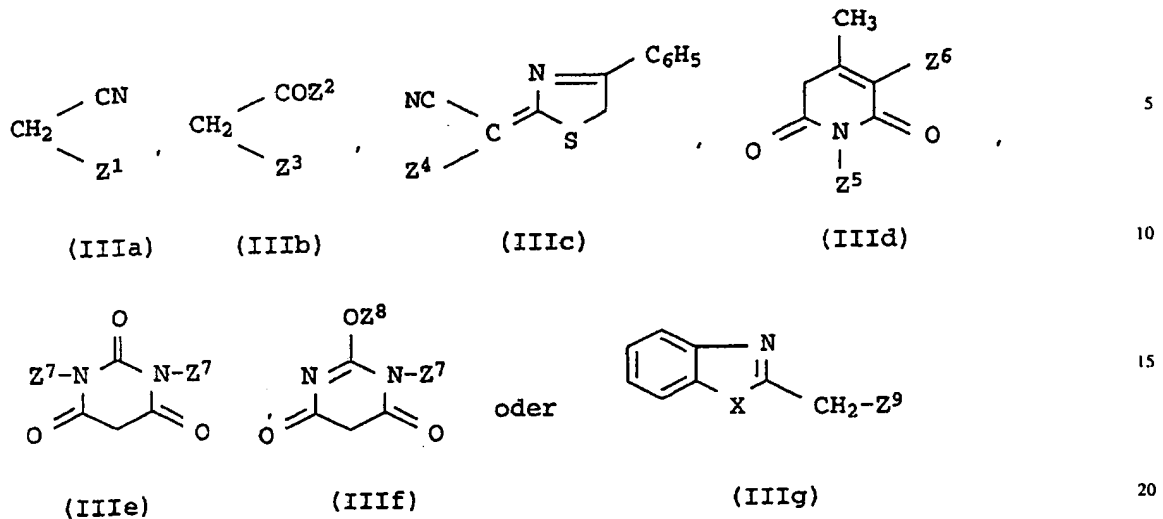
L² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

L³ Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Amino oder Nitro,

L⁴ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,

L⁵ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,

- I.⁶ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,
 I.⁷ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CII=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt,
 I.⁸ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,
 I.⁹ Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C₁-C₄-Alkylthienyl, Pyridyl oder C₁-C₄-Alkylpyridyl,
 I.¹⁰ Phenyl oder Pyridyl,
 I.¹¹ Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Dialkylamino,
 I.¹² C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,
 I.¹³ Wasserstoff, Nitro oder Halogen,
 I.¹⁴ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Nitro oder Halogen und
 I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylazo bedeuten.
 Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.
 Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z. B. Cyclohexyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylphenyl, C₁-C₄-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, C₁-C₈-Alkanoyloxy, C₁-C₈-Alkylaminocarbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyloxy, wobei die Alkylkette der drei letztgenannten Reste gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, Cyclohexyloxy, Phenoxy, Halogen, Hydroxy oder Cyano in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.
 Wenn in den obengenannten Formeln Alkylreste auftreten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, so sind, sofern nicht anders vermerkt, solche Alkylreste bevorzugt, die durch 1 bis 4 Sauerstoffatome, insbesondere 1 bis 2 Sauerstoffatome, in Etherfunktion unterbrochen sind.
 Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenyl- oder Pyridylreste auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z. B. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, Nitro oder Carboxyl in Betracht kommen. Die Phenyl- oder Pyridylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.
 Es folgen beispielhafte Aufzählungen für die genannten Reste.
 Reste I.², I.⁴, I.⁵, I.⁸, I.⁹, I.¹¹, I.¹², I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.
 Reste I.⁹ sind weiterhin z. B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.
 Reste I.², I.⁸, I.⁹ und I.¹¹ sind weiterhin z. B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.
 Reste I.² und I.⁸ sind weiterhin z. B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.
 Reste I.², I.⁸, I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷ sind weiterhin z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert-Pentoxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentoxy.
 Reste I.⁶ sind, wie weiterhin auch Reste I.², I.⁸, I.¹³, I.¹⁴, I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷, z. B. Fluor, Chlor oder Brom.
 Reste I.⁷ sind, wie weiterhin auch Reste I.¹, I.², I.⁸, I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷, z. B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.
 Reste I.³ sind, wie weiterhin auch Reste I.¹, I.⁶, I.⁷, I.⁸, I.¹⁴, I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷, z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.
 Reste I.¹⁵, I.¹⁶ und I.¹⁷ sind weiterhin z. B. 2-Phenoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Phenoxypropoxycarbonyl, 2- oder 4-Phenoxybutoxycarbonyl, Phenylazo, 4-Nitrophenylazo oder 2,4-Dinitro-6-bromphenylazo.
 Reste I.² und I.⁸ sind weiterhin z. B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentoxy, 5-Ethoxypentoxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzylloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.
 Reste I.¹¹ sind weiterhin z. B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.
 Reste I.¹² sind weiterhin z. B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.
 Reste I.⁹ sind weiterhin z. B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.
 Reste I.¹, I.⁶ und I.⁷ sind weiterhin z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.
 Wenn I.¹ oder I.⁷ für den Rest -CII=T stehen, worin T sich von einer CII-aciden Verbindung II₂T ableitet, können als CII-acide Verbindungen II₂T z. B. Verbindungen der Formel



in Betracht kommen, wobei

Z^1 Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,

Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy,

Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

Z^4 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl,

Z^5 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,

Z^6 Cyano, Carbamoyl oder C_1 - C_4 -Alkanoyl,

Z^7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,

Z^8 C_1 - C_4 -Alkyl,

Z^9 Cyano, Carbamoyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl und

X Sauerstoff, Schwefel oder Imino bedeuten.

Dabei ist der Rest, der sich von Verbindungen der Formel IIIa, IIIb oder IIIc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkanoyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy, Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl und Z^4 Cyano bedeuten, hervorzuheben.

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von Verbindungen der Formel IIIa, IIIb oder IIIc ableitet, worin Z^1 Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl, Z^2 C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_3 - C_4 -Alkenyloxy, Z^3 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_3 - C_4 -Alkenyloxycarbonyl und Z^4 Cyano bedeuten.

Unter inerten Verdünnungsmitteln im erfindungsgemäßen Sinn sind solche in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Stoffe, zu verstehen, die unter den Reaktionsbedingungen unverändert bleiben und die die aromatischen Amine nicht zu lösen vermögen. Das bedeutet insbesondere, daß die Löslichkeit der aromatischen Amine in den inerten Verdünnungsmitteln $< 0,1$ g/l ist. Eine wesentliche Aufgabe der inerten Verdünnungsmittel besteht darin, die bei der Diazotierung der aromatischen Amine freiwerdende Reaktionswärme aufzunehmen.

Geeignete inerte Verdünnungsmittel, die in gasförmigem Aggregatzustand vorliegen, sind z. B. Edelgase, wie Helium, Neon oder Argon, Stickstoff, Distickstoffmonoxid, Luft oder Kohlendioxid, wobei Kohlendioxid in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand oder in überkritischem Zustand vorliegen kann.

Geeignete inerte Verdünnungsmittel, die in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, sind z. B. Kohlenwasserstoffe, beispielsweise C_5 - C_8 -Alkane, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan oder Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin, Decalin, Dimethylnaphthalin, Mineralöle, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Halogenkohlenwasserstoffe, beispielsweise Chlorkohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Dichlorethylen, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, oder Chlor(brom)fluorkohlenwasserstoffe, wie Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Bromchlordifluormethan, Dibromdifluormethan, Chlortrifluormethan, Bromtrifluormethan, Dichlorfluormethan, Chlordinfluormethan, 1,1,2,2-Tetrachlordifluorethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan, 1,2-Dichlortetrafluorethan, 1,2-Di-bromtetrafluorethan, Chlorpentafluorethan, 1,2-Dibrom-1,1-difluorethan, 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan, 1-Chlor-1,1-difluorethan, 1,1-Dichlordinfluorethylen, Chlortrifluorethylen, 1-Chlor-2,2-difluorethylen oder 1,1-Difluorethylen.

Die Verwendung von Stickstoff oder Luft als in gasförmigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel ist bevorzugt, wobei die Verwendung von Luft besonders hervorzuheben ist.

Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von C_5 - C_8 -Alkanen, als in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel ist bevorzugt.

Das Diazotierungsreagenz Stickstoffdioxid kommt entweder in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand zur Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von -70 bis $+70^\circ\text{C}$, vorzugsweise -50 bis $+50^\circ\text{C}$ und insbesondere -10 bis $+30^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Man arbeitet dabei in der Regel bei einem Druck von $0,1$ bis 200 bar. Für alle inerten Verdünnungsmittel außer Koh-

lendioxid ist ein Druck von 0,1 bis 5, insbesondere 0,8 bis 2 bar bevorzugt.

Die hier verwendeten Begriffe gasförmiger oder flüssiger Aggregatzustand beziehen sich auf die herrschenden Reaktionsbedingungen, d. h. auf die obengenannten Temperatur- und Druckbereiche.

Folgenden Arbeitsweisen kommt besondere Bedeutung zu.

5

A) Das aromatische Amin wird, suspendiert oder dispergiert in einem in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen Dispergierhilfsmitteln, mit in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid zur Reaktion gebracht.

10

B) Das aromatische Amin wird z. B. im Wirbelbett oder als Pulverschüttung im Festbett mit einem Gemisch aus in gasförmigem Aggregatzustand vorliegendem Verdünnungsmittel und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid durchströmt.

C) Das aromatische Amin wird mit in flüssigem Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid in Gegenwart eines in gasförmigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittels zur Reaktion gebracht.

15

D) Das aromatische Amin wird in einer Druckapparatur mit einem Gemisch aus Stickstoffdioxid und Kohlendioxid entweder unterhalb oder oberhalb des kritischen Punkts von Kohlendioxid behandelt.

Die Varianten A) und B) sind besonders zu nennen.

In Variante B) erfolgt die Durchströmung des aromatischen Amins mit dem Gasgemisch in ausreichend hoher Geschwindigkeit, so daß die Temperatur des aus dem Reaktor strömenden Gasgemisches um nicht mehr als 20°C, vorzugsweise nicht mehr als 10°C und insbesondere nicht mehr als 5°C wärmer ist als die des in die Wirbelschicht oder auf das Festbett einströmenden Gasgemisches. Das Volumenverhältnis Verdünnungsmittel: Stickstoffdioxid beträgt in der Regel 1 : 10 bis 1000 : 1.

Von Vorteil ist es, das durch das aromatische Amin geleitete Gasgemisch zurückzuführen und es mehrfach, gegebenenfalls unter Zudosierung von frischem Gasgemisch oder einer seiner Komponenten, durch das aromatische Amin zu leiten.

Von besonderem Vorteil kann es dabei sein, das Gasgemisch durch einen außerhalb der Reaktionszone liegenden Wärmeaustauscher zu leiten, um so die Reaktionswärme abzuführen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen die aromatischen Amine und Stickstoffdioxid im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 4 und insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2 zur Anwendung.

Bei der Diazotierung von solchen aromatischen Aminen, die zwei zur Diazoniumgruppierung befähigte Aminogruppen aufweisen (Tetrazokomponenten) verdoppelt sich selbstverständlich der Anteil an Stickstoffdioxid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren fallen die aus den aromatischen Aminen resultierenden Diazoniumsalze in der Regel in Form ihrer Nitrate an. Bei der Verwendung von solchen aromatischen Aminen, die saure Gruppen aufweisen, können sie auch als Betaine anfallen.

Abhängig vom Aggregatzustand des inerten Verdünnungsmittels wendet man dieses in der Regel in folgenden Mengen an.

Im Fall der in gasförmigem Aggregatzustand vorliegenden inerten Verdünnungsmittel beträgt das Volumenverhältnis Verdünnungsmittel: Stickstoffdioxid im allgemeinen 1 : 10 bis 1000 : 1, vorzugsweise 1 : 10 bis 200 : 1 und insbesondere 1 : 2 bis 50 : 1.

Im Fall der in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden inerten Verdünnungsmittel beträgt das Gewichtsverhältnis Verdünnungsmittel: aromatisches Amin im allgemeinen 1 : 20 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 20 : 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig wie folgt vorgenommen.

Variante A)

45

Das in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amin wird in einer geeigneten Reaktionsapparatur, z. B. in einem Rührbehälter, in dem in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen Dispergierhilfsmitteln, suspendiert oder dispergiert. Unter Rühren wird dann das in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegende Stickstoffdioxid in das Gemisch dosiert, z. B. durch Einleiten von gasförmigen Stickstoffdioxid oder durch Zutropfen von verflüssigtem Stickstoffdioxid.

Nach einem Zeitraum von 0,5 bis 6 Stunden ist die Umsetzung im allgemeinen beendet und das Diazoniumsalz des aromatischen Amins liegt in Form des Nitrats oder in Betainform als Feststoff oder als Flüssigkeit vor und kann vom Verdünnungsmittel abgetrennt und direkt weiterverarbeitet werden.

55

Variante B)

Das in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amin wird in einer geeigneten Reaktionsapparatur, z. B. in einem Wirbelschichtreaktor oder in einem Festbettreaktor, mit einer Mischung aus jeweils in gasförmigem Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid und Verdünnungsmittel zur Reaktion gebracht. Nach einem für diese Reaktionsführung üblichen Zeitraum von in der Regel 15 Minuten bis 10 Stunden ist die Umsetzung im allgemeinen beendet. Das Diazoniumsalz des aromatischen Amins liegt in Form des Nitrats oder in Betainform als Feststoff oder als Flüssigkeit vor und kann direkt weiterverarbeitet werden.

Variante C)

65

Das in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amin wird in einer geeigneten Reaktionsapparatur, z. B. in einem Rührbehälter, mit dem in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Stickstoffdioxid und dem in gasförmigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel gemischt und unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach einem Zeitraum

von 15 Minuten bis 10 Stunden ist die Umsetzung im allgemeinen beendet. Das Diazoniumsalz des aromatischen Amins liegt in Form des Nitrats als Feststoff oder Flüssigkeit vor und kann nach Abtrennen des restlichen Stickstoffdioxids direkt weiterverarbeitet werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens, das sowohl in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, können in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amine auf einfache Weise und in hoher Raum-Zeit-Ausbeute in die entsprechenden Diazonium-Nitrate oder Betaine übergeführt werden. Die Umsetzung ist in der Regel quantitativ und die Diazoniumsalze fallen dabei in hoher Reinheit an.

Die so erhaltenen Diazonium-Nitrate oder Betaine können durch Kuppeln mit geeigneten und üblichen Kupplungskomponenten, z. B. solche aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Naphthol-, Aminopyrazol-, Pyrazolon-, Aminothiazol-, Diaminopyridin-, Hydroxypyridon-, Aminochinaldin- oder Pyrazolochinazolonreihe, auf an sich bekanntem Weg in Azofarbstoffe übergeführt werden.

Dies kann z. B. dadurch erfolgen, daß man das Diazoniumsalz auf an sich bekannte Weise in wäßrigem Medium oder in Gegenwart eines an sich gebräuchlichen organischen Lösungsmittels mit der Kupplungskomponente umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen. Es wurde nämlich gefunden, daß die Herstellung von Azofarbstoffen durch Diazotierung eines aromatischen Amins und Kupplung des resultierenden Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente vorteilhaft gelingt, wenn man das in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amin in Gegenwart einer in festem Aggregatzustand vorliegenden Kupplungskomponente mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegt, in Anwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels behandelt. Es versteht sich, daß hierbei vorzugsweise nur solche Kupplungskomponenten zur Anwendung gelangen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktion mit Stickstoffdioxid eingehen.

Aromatisches Amin und Kupplungskomponente kommen dabei in der Regel im Molverhältnis von 0,5 bis 2,0, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 und insbesondere 0,9 bis 1,1 zur Anwendung. Bei der Umsetzung von solchen aromatischen Aminen, die zwei zur Diazoniumgruppierung befähigte Aminogruppen aufweisen (tétrazokomponenten), verdoppelt sich selbstverständlich der Anteil der Kupplungskomponente.

Im übrigen gelten für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe die oben gemachten Ausführungen. Man geht dabei zweckmäßig so vor, daß man anstelle des aromatischen Amins jeweils eine Mischung aus aromatischem Amin und der Kupplungskomponente anwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Diazotierung eines aromatischen Amins und Kupplung des resultierenden Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente, wobei man das aromatische Amin mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegt, in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zur Reaktion bringt und anschließend mit einer Kupplungskomponente, die in festem oder flüssigem Aggregatzustand oder in Lösung vorliegt, umsetzt.

Geeignete Lösungsmittel für die Kupplungskomponente sind z. B. Wasser, Säuren, wie Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, verdünnte Laugen, wie verdünnte Natronlauge, oder die an sich gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

Im übrigen gelten auch hier die oben genannten Ausführungen zur Azokupplung.

Mittels der neuen Verfahren zur Farbstoffherstellung, die sowohl in kontinuierlicher als auch diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden können, gelingt es, die Azofarbstoffe auf einfache Weise und in hoher Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen. Die Azofarbstoffe fallen in hoher Ausbeute und Reinheit an.

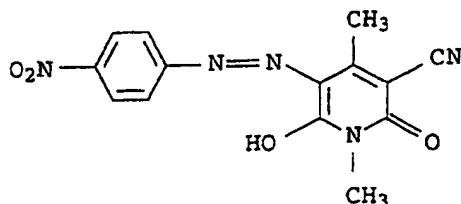
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

a) 5 g (0,03 mol) 4-Nitroanilin wurden in 20 ml Pentan vorgelegt. Bei 0°C wurden 4 ml (0,12 mol) flüssiges Stickstoffdioxid (bei -8°C verflüssigt) in zwei Portionen jeweils innerhalb von 30 min zugetropft. Anschließend rührte man bei 0°C 30 min nach. Das resultierende 4-Nitrophenyldiazonium-Nitrat schied sich als ölige Phase ab und wurde vom Pentan abgetrennt. Das so erhaltene 4-Nitrophenyldiazonium-Nitrat, wurde direkt weiter umgesetzt.

b) Ein Gemisch aus 45 ml Wasser und 7,2 g (0,03 mol) 68%-iges 1,4-Diethyl-3-cyano-6-hydroxypyrid-2-on wurde auf 50°C erwärmt und mit 20 ml 10 gew.-%-iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 gestellt. Die resultierende Lösung wurde auf eine Temperatur unterhalb von 5°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung des unter a) hergestellten Diazoniumsalzes in 50 ml Wasser innerhalb von 30 min bei 0 bis 5°C getropft. Gleichzeitig wurde der pH-Wert mittels 10 gew.-%-iger Natronlauge bei 8 gehalten. Man rührte 30 min bei 0 bis 5°C nach und stellte dann mit konz. Salzsäure einen pH-Wert von 5,5 ein. Danach rührte man 30 min bei 20°C, erwärmte auf 60°C, saugte den gebildeten Azofarbstoff ab, wusch ihn mit Wasser und trocknete ihn bei 60°C unter verminderten Druck.

Man erhielt 7,7 g (Ausbeute: 82%) des Farbstoff der Formel



(Reinheit: 97,3%).

Beispiel 2

a) Beispiel 1a) wurde wiederholt, jedoch unter folgenden Bedingungen.

20 g (0,12 mol) 4-Nitroanilin

30 ml Pentan

12 ml (0,36 mol) flüssiges Stickstoffdioxid

Zutropfzeit: 3,5 h (kontinuierlich)

Nachrührzeit: 3 h bei Raumtemperatur. b) Beispiel 1b) wurde mit dem aus Beispiel 2a) erhaltenen Diazoniumsalz wiederholt.

Man verwendete 29 g (0,12 mol) 68%-iges 1,4-Dimethyl-3-cyano-6-hydroxypyrid-2-on.

Man erhielt 37,5 g (Ausbeute: 100%) des in Beispiel 1b) beschriebenen Farbstoffs (Reinheit 93%).

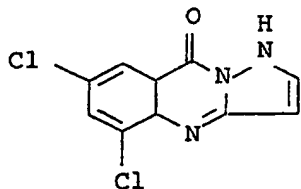
Beispiel 3

a) 5 g (0,022 mol) 1-Aminoanthrachinon wurden in 20 ml Pentan vorgelegt. Bei 0°C wurden 2,02 g (0,044 mol) flüssiges Stickstoffdioxid (bei -8°C verflüssigt) innerhalb von 30 min zugetropft.

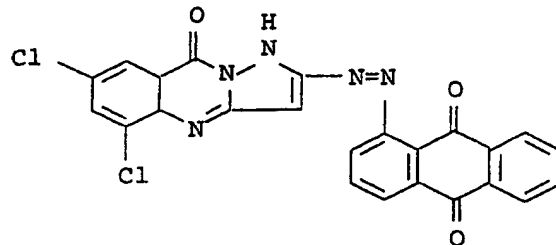
Anschließend rührte man bei 0°C 1 h nach. Das resultierende Anthrachinondiazonium-Nitrat-Hydrat schied sich als ockerfarbener Feststoff ab. Es wies folgende IR-Banden (NaCl-Preßling) auf: 2290, 1681, 1585, 1329 und 1295 cm⁻¹.

b) 315 mg (1 mmol) des in Beispiel 3a) erhaltene Diazoniumsalzes wurden in 25 ml Ethanol gelöst.

273 mg (1 mmol) Kupplungskomponente der Formel



wurden in 50 ml Ethanol unter Zusatz von 2 mmol Natriumacetat unter Rühren bei Raumtemperatur vorgelegt und die obengenannte Lösung zugegeben. Es fiel ein roter Farbkörper aus. Nach 30 min Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt zum Entfernen von Salzen dreimal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 500 mg (99% Ausbeute) Pigment der Formel



Beispiel 4

a) Es wurde folgender Festbettreaktor verwendet:

Als Reaktionsrohr diente ein senkrecht stehendes Glasrohr (Innendurchmesser: 12 mm) mit einer Fritte aus Keramik. Das Reaktionsrohr war auf beiden Seiten in einen geschlossenen Gaskreislauf (mit Gasreservoir, Bypass für die Stickstoffdioxid-Dosierung und Gasverdichterpumpe für die Umwälzung) mit einem Gesamtvolumen von 50 l eingebunden.

Es wurden 10 g (0,044 mol) 1-Aminoanthrachinon als Pulverschüttung in das Rohr gegeben und die Schüttung durch Rütteln verdichtet. Dann wurde das gesamte Volumen des Gaskreislaufs evakuiert, anschließend mit Stickstoff gefüllt und die Apparatur verschlossen. In einem Bypass, der über Klappen mit dem Gaskreislauf verbunden war, wurden 6,07 g (0,132 mol) Stickstoffdioxid vorgelegt. Das Gasreservoir wurde über Kühlschläuche, die von Kühlwasser durchströmt wurden, so gekühlt, daß die Gastemperatur im Gasreservoir nicht über 25°C hinaus anstieg. Mittels der Gasverdichterpumpe wurde nun das Gas von oben durch das Festbett von 1-Aminoanthrachinon mit hoher Durchströmungsgeschwindigkeit (nicht gemessen) geleitet und im Kreis geführt, wobei das Stickstoffdioxid während 2 h in den Gaskreislauf zudosiert wurde. Der Gaskreislauf wurde für weiter 2 h durchgeführt. Anschließend wurde überschüssiges Stickstoffdioxid mittels einer Vakuumpumpe entfernt. Man erhielt 13,5 g (97% Ausbeute) des ockerfarbenen Diazoniumnitrat-Hydrats. Es wies dieselben IR-Banden wie das in Beispiel 3a) hergestellte Produkt auf.

b) Das in Beispiel 4a) hergestellte Diazoniumsalz wurde, wie in Beispiel 3b) beschrieben, durch Kupplung mit dem dort genannten Dichlorchinazolopyrazol in das dort genannte Pigment übergeführt. Die Ergebnisse waren identisch.

1. Verfahren zur Diazotierung von in festem Aggregatzustand vorliegenden aromatischen Aminen mittels Stickstoffdioxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das aromatische Amin mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigen Aggregatzustand vorliegt, in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zur Reaktion bringt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische Amine solche Amine verwendet, die sich von einem Anilin, Anthrachinon oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableiten, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Verdünnungsmittel, die in gasförmigem Aggregatzustand vorliegen, Edelgase, Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Verdünnungsmittel, die in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazotierung bei einer Temperatur von 70 bis +70°C vornimmt. 15
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazotierung bei einem Druck von 0,1 bis 200 bar vornimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Amin, suspendiert oder dispergiert in einen in flüssigem Aggregatzustand vorliegenden Verdünnungsmittel, mit in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid zur Reaktion bringt. 20
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Amin im Wirbelbett oder als Pulverschüttung im Festbett mit einem Gemisch aus in gasförmigen Aggregatzustand vorliegendem Verdünnungsmittel und in gasförmigen Aggregatzustand vorliegendem Stickstoffdioxid durchströmt.
9. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Diazotierung eines aromatischen Amins und Kupplung des resultierenden Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente, dadurch gekennzeichnet, daß man das in festem Aggregatzustand vorliegende aromatische Amin in Gegenwart einer in festem Aggregatzustand vorliegenden Kupplungskomponente mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigem Aggregatzustand vorliegt, in Anwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels behandelt. 25
10. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen durch Diazotierung eines aromatischen Amins und Kupplung des resultierenden Diazoniumsalzes mit einer Kupplungskomponente, dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Amin mit Stickstoffdioxid, das in gasförmigem oder flüssigen Aggregatzustand vorliegt, in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels zur Reaktion bringt und anschließend mit einer Kupplungskomponente, die in festem oder flüssigem Aggregatzustand oder in Lösung vorliegt, umsetzt. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -